

Methoden zur Heizwerthbestimmung der Gase.

Von Walther Hempel.

Die Erkenntniss, dass eine genaue Controle aller bei technischen Proceszen verwendeten und entstehenden Producte zur möglichsten Durchbildung eines Betriebes ganz unerlässlich ist, hat dazu geführt, dass in allen gut geleiteten chemischen Fabriken täglich eine grosse Zahl analytischer Bestimmungen gemacht werden.

von Gas die Aenderungen in der Zusammensetzung desselben zu verfolgen, die sich oft im Laufe von zehn oder zwanzig Minuten vollziehen, da die Werthbestimmung kleiner Gasmengen von etwa 2—3 Liter Volumen mit demselben nicht möglich ist.

Da es bei der Verwendung von Glühkörpern zur Beleuchtung jetzt lediglich darauf ankommt, welchen Heizwerth ein Gas besitzt, so ist vorauszusehen, dass die gesammte Gasfabrikation für Beleuchtungszwecke in Zukunft einen geringen Werth auf

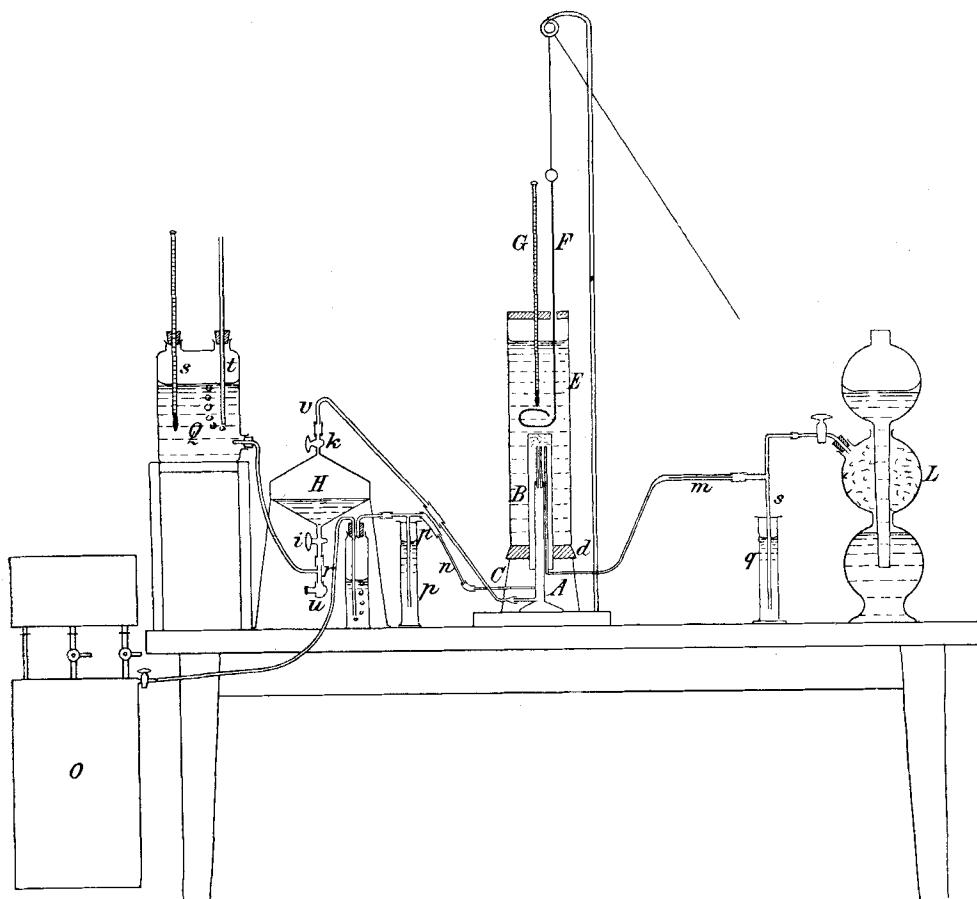


Fig. 1.

Seit einer längeren Reihe von Jahren hat man angefangen, die festen Brennmaterialien regelmässig calorimetrischen Bestimmungen zu unterwerfen. In dem von Junkers construirten Gascalorimeter ist ein Instrument gegeben, welches die calorimetrische Bestimmung von Gasen ermöglicht. Der Apparat giebt sehr befriedigende Resultate, wenn man aus einer vorhandenen Gasleitung von einer grösseren Quantität von Gas, welches sich in einem Gasometer befindet, die Gase entnehmen kann. Er ist jedoch nicht geeignet, um bei der Erzeugung

die Leuchtkraft der producirten Gase legen wird, vielmehr ihr Hauptaugenmerk auf die Herstellung eines möglichst billigen Gases von grosser Heizkraft richten muss. Es ist darum unzweifelhaft, dass man an Stelle des nach dem alten Leuchtgasprocess hergestellten Gases in Zukunft Gasgemische verwenden wird, die durch Benutzung der Principien, die den Wassergas- und Schweelgasprocessen zu Grunde liegen, entstehen. Die Gasdarstellung in der Retorte wird auch in der eigentlichen Leuchtgasfabrikation zum Theil durch die Gasdarstellung im Generator er-

setzt werden. Dies wird nothwendiger Weise bedingen, dass zur Herstellung gleichartiger Producte eine viel ausgedehntere analytische Controle durchgeführt werden muss, als man dies zur Zeit in den Gasanstalten übt. Es ist darum wünschenswerth, eine schnell ausführbare Methode zur Heizwerthbestimmung von Gasen zu besitzen.

Das ganz gleiche Bedürfniss besteht für die Beaufsichtigung der Gasmotoren, die schon jetzt mit den verschiedenartigsten Gasarten betrieben werden und in Zukunft wohl berufen sind, zunächst an Stelle der Dampfmaschine zu treten.

Eine umfangreiche Untersuchung über die Herstellung von Gasen hat den Verfasser dazu geführt, eine calorimetrische Methode auszuarbeiten, welche sich als sehr brauchbar erwiesen hat. Fig. 1 zeigt die Anordnung des dabei verwendeten Apparates.

Derselbe besteht im Wesentlichen aus einem Brenner *A*, welcher so eingerichtet ist, dass man ihm einerseits das zu untersuchende Gas, andererseits Sauerstoff zuführen kann. Dadurch wird es möglich, die Gesammtmasse der gebildeten Verbrennungsproducte so weit zu reduciren, dass deren vollständige Abkühlung in einer nur 18 cm langen und 3,3 cm weiten Kupferröhre *B* gelingt. Die Kupferröhre ist an ihrem oberen Ende durch einen Boden verschlossen, sie ist in einen Dreifuss eingelöthet. Vermittelst eines Gummistopfens ist ein 34 cm langes, 5—6 cm weites Glasrohr *E* darüber gesteckt, welches zur Aufnahme von 500 ccm Wasser dient. Ein einfaches Rührwerk *F* gestattet, während der Verbrennung das Wasser kräftig durchzumischen. Mittels eines feinen Thermometers *G*, welches in Zehntelgrade getheilt ist, kann man die Temperatur vor und nach den Versuchen bis auf etwa 0,02° genau ablesen.

Zur Aufnahme der zu untersuchenden Gase dient ein möglichst flaches Gasreservoir *H* aus Zinkblech, welches nach oben und unten conisch verengt ist und beiderseitig durch die Messinghähne *i* und *k* verschlossen werden kann.

Die Entzündung des zu untersuchenden Gases erfolgt durch ein ganz kleines Wasserstoffflämmchen, welches vermittelst eines gewöhnlichen Gasentwickelungsapparates *L* erzeugt wird.

Um zu ermöglichen, dass man mit Sicherheit bei verschiedenen Bestimmungen genau gleiche Quantitäten von Wasserstoff und Sauerstoff verwenden kann, wird die Zufuhr dieser Gase durch zwei ganz enge Capillarrohre *m* und *n* in der Weise regulirt, dass man die Hähne des Sauerstoffsammlers und des Wasser-

stoffentwicklers *L* gerade so weit öffnet, dass in den Standcylindern *p* und *q* aus den Röhren *r* und *s* keine Gasblasen austreten. Auf diese Weise ist es möglich, diese Gase unter sehr annähernd gleichem Druck durch genau gleiche Öffnungen ausströmen zu lassen.

Die Einrichtung des Brenners *A* ist in der Zeichnung Fig. 2 im Detail dargestellt.

Auf dem gusseisernen Fuss *g* ist eine weite Messingröhre *h* aufgesetzt, welche seitlich ein schwaches Ansatzrohr *c* besitzt zur Zuführung von Sauerstoff. Diese Röhre trägt an ihrem oberen Ende ein Porzellanansatzstück *d*, um möglichst zu verhindern, dass die bei der Verbrennung gebildete Wärme durch Leitung nach unten geführt wird. In der Röhre *h* befindet sich das Rohr *a*, welches ebenfalls in ein aus Porzellan oder Thon hergestelltes Endstück *e* ausläuft, zur Verbrennung des zu untersuchenden Gases. *b* ist eine ganz enge Kupferröhre zur Zuführung des Wasserstoffs, der zur Entzündung dient.

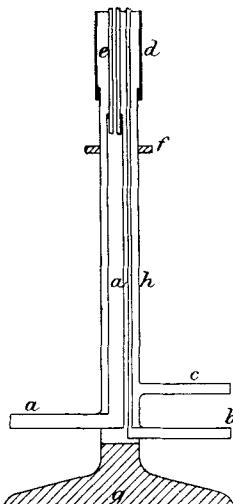


Fig. 2.

Soll ein Gas auf seinen Heizwerth untersucht werden, so füllt man dasselbe in das Gasreservoir *H*, so dass es einen etwas grösseren Druck hat als die äussere Atmosphäre. Nach Beobachtung von Temperatur und Barometerstand bringt man durch ganz kurzes Öffnen des Hahnes *i* das aufgesammelte Gas auf Atmosphärendruck und verbindet nun mittels eines Gummischlauches und eines Dreiwegstückes *r* die mit 3 Tuben versehene Flasche *Q* mit dem Reservoir *H*. In der Flasche *Q* befindet sich ein luftdicht eingesetztes Thermometer *s* und eine Glasröhre *t*, welche nach dem von Gay-Lussac angegebenen Prinzip ermöglicht, dass das in *Q* befindliche Wasser unter gleicher Druckhöhe ausströmt.

Durch Öffnen des Quetschhahnes *u* ist es möglich, den Verbindungsgummischlauch ganz mit Wasser zu füllen.

Das Calorimetergefäß *E* wird mit 500 ccm Wasser gefüllt und nach dem Umrühren mittels des Rührers *F* möglichst genau die Anfangstemperatur an dem Thermometer *G* abgelesen. Dieses Gefäß steht zunächst noch nicht über dem Brenner. Ist dieses geschehen, so wird an dem Brenner ein ganz kleines Wasserstoffflämmchen von etwa der

Grösse eines Senfkornes hergestellt und der Sauerstoffstrom in Gang gebracht, dessen Stärke durch einige Vorversuche ein für alle Mal ermittelt werden muss. Die Zuführung des Sauerstoffs muss so stark sein, dass während der Verbrennung des Versuchsgases an der Ausmündung des Kupferrohres *B* sich ein glimmender Spahn sofort entzündet. Hierauf stellt man das Calorimetergefäß über den Brenner, öffnet die Hähne *k* und *i* des Gasreservoirs *H* und schliesst nach wenigen Secunden den Zuführungshahn des Wasserstoffapparates. Die Entzündung des Versuchsgases macht sich durch ein schwaches Geräusch bemerkbar. Achtet man darauf, dass die Wasserstoffflamme bei allen Versuchen annähernd gleich lange im Calorimeter brennt, was man mittels jeder gewöhnlichen Secundenuhr leicht machen kann, so erhält man sehr gleichmässige Versuchsergebnisse. Ist die Verbrennung in Gang gebracht, so bringt man durch beständiges Röhren das Wasser im Calorimetergefäß auf ganz gleichmässige Temperatur.

So lange Wasser aus der Flasche *Q* nach dem Gasreservoir *H* läuft, sieht man aus der Röhre *t* in *Q* einen Strom von Luftblasen in die Höhe steigen. Die Beendigung des Versuches erkennt man daran, dass bei *v* in der Verbindungsrohre, die vom Gasreservoir nach dem Calorimetergefäß führt, ein Wasserfaden sichtbar wird. Man liest dann sofort an dem Thermometer *G* die Temperatur des Wassers ab und röhrt dann noch so lange weiter, bis das Thermometer anfängt zurückzugehen. Gewöhnlich steigt das Thermometer nach Beendigung der Verbrennung noch etwas, da der Wärmeausgleich im Calorimeter erst nach und nach erfolgt.

Die Calibrirung des Apparates geschieht durch Verbrennung von Wasserstoff. Man füllt in der oben beschriebenen Weise das Gasreservoir mit Wasserstoff, den man wie oben angegeben verbrennt. Aus dem so erhaltenen Werth für die Temperaturerhöhung des Wassers lässt sich dann aus den durch Verbrennung irgend eines Gases gefundenen Werthen der Temperaturerhöhung der Heizwerth eines Gases berechnen.

Um ein Urtheil über die erreichbare Genauigkeit zu geben, führe ich im Nebenstehenden die Werthe von 6 Verbrennungen von Wasserstoff an.

Die ersten 4 Bestimmungen wurden am 15. Februar 1900, die letzten 2 Bestimmungen am 21. Februar 1900 ausgeführt. Aus den ersten 4 Bestimmungen rechnet sich als Mittelwerth für Wasserstoff von $6,1^{\circ}$ und einen Barometerstand von $755,2$ mm eine Temperaturerhöhung von $10,847^{\circ}$ aus, aus

den letzten beiden Bestimmungen ergiebt sich ein Mittelwerth für die gleiche Temperatur und den gleichen Druck von $10,83^{\circ}$.

Inhalt des Gasreservoirs *H* 2388 g bei $18,3^{\circ}$ C. Brenndauer der Wasserstoffzündflammen 30 Secunden.

Verbrennungen von Wasserstoff.

Versuchs- nummer.	Able- sungen am Thermo- meter <i>s</i>	Baro- meter- stand	Anfangstem- peratur im Calorimeter- gefäß <i>E</i>	Endtempe- ratur im Calorimeter- gefäß <i>E</i>	Temperatur- erhöhung des Calorimeter- gefäßes
° C.	mm		° C.	° C.	° C.
1	6,1	755,2	6,5	17,4	10,9
2	6,15	755,2	6,6	17,4	10,8
3	6,25	755,2	6,8	17,65	10,85
4	6,3	755,2	7	17,84	10,84
5	7,7	734	8,2	18,68	10,48
6	8,5	735	8,84	19,36	10,52

Eine Füllung des Gasreservoirs bei $6,1^{\circ}$ C. und 755,2 mm Druck ergiebt daher eine mittlere Temperaturerhöhung von $10,838^{\circ}$ C.

Als Beispiel der Berechnung sei die Heizwerthbestimmung eines Schweißgases angeführt, dasselbe ergab die nachfolgenden Versuchsdaten:

Ablesung am Thermometer *s* $12,9^{\circ}$.
Barometerstand 753,2 mm.

Ablesungen im Calorimetergefäß Thermometer *G*:

Anfangstemperatur $9,82^{\circ}$ C.
Endtemperatur $14,03^{\circ}$ C.
Temperaturerhöhung im Calorimetergefäß $4,21^{\circ}$ C.
Brenndauer des Zündflämmchens 30 Secunden.

Da die Tension des Wasserdampfes bei $6,1^{\circ}$ 7 mm, bei $12,9^{\circ}$ aber 11,1 mm beträgt, so muss für die Berechnung von 753,2 mm 4,1 mm abgezogen werden; es ergiebt sich dann für die Temperaturerhöhung, welche das zu untersuchende Gas ergeben haben würde, wenn es bei 755,2 mm und $6,1^{\circ}$ C. das Reservoir erfüllt hätte, der Ansatz:

$$749,1 : 755,2 = 4,21 : x \\ 1 : 1 + \frac{6,8}{273} \\ x = 4,35^{\circ} \text{ C.}$$

Nimmt man den absoluten Wärmeeffect des Wasserstoffs nach Favre und Silbermann zu 34462 Calorien an, so berechnet sich der absolute Wärmeeffect eines Liters Wasserstoff, da derselbe bei 0° und 760 mm Druck 0,089582 g wiegt, zu 3087 Calorien. Der Heizwerth des fraglichen Gases berechnet sich dann nach dem Ansatz:

$$10,38 : 4,35 = 3087 : x \\ x = 1239 \text{ Calorien.}$$

Würde man das Gasreservoir mit einem Correctionsrohr versehen (siehe Hempel, Gasanalytische Methoden, Seite 48), so lässt sich natürlich auch die kleine Berechnung auf gleichen Druck und Barometerstand vermeiden.

Die Verbrennung der Gase mit Sauerstoff hat den grossen Vortheil, dass selbst sehr schlecht brennbare Gase mit geringem Heizwerth noch bestimmt werden können.

Das Flammcalorimeter.

Handelt es sich um die Controle eines Betriebes, so kann man vermittelst eines empirisch geachten Instrumentes aus der Flammhöhe, welche ein Gas beim Verbrennen giebt, einen ungefähren Schluss auf seinen Heizwerth ziehen. Die Flamme wird um so grösser, je höher der Heizwerth steigt, was seinen Grund darin hat, dass ein Gas von hohem Heizwerth natürlich dementsprechend mehr Sauerstoff zu seiner Verbrennung braucht, in Folge dessen die Flamme sich verlängern muss, damit aus der Luft der zur Verbrennung nöthige Sauerstoff eintreten kann. Da die zur Zersetzung verschiedener Gase nothwendige Wärme nicht gleich ist, so sind ganz genaue Messungen auf diese Weise nicht möglich.

Fig. 3 zeigt eine Einrichtung, welche für sehr viele Fälle in genügender Weise zur Bestimmung des Heizwerthes von Gasen verwendet werden kann. Auf einem einfachen

Stativ *D* ist ein Einlochbrenner *c* angebracht, welcher in einem mit einer Scala versehenen Gaszylinder *B* brennt. Ein Manometer *B* gestattet den Druck abzulesen, unter welchem das Gas zugeführt wird. Das Instrument wird rein empirisch geaicht, indem man Gase von bekanntem calorimetrischen Werth bei gleichem Druck darin zur Verbrennung bringt und die erhaltenen Flammhöhen notirt. Will man eine Heizwerthbestimmung machen, so braucht man nur das fragliche Gas im Instrument zu verbrennen und dabei den Druck auf der Höhe zu halten, den man bei der Aichung benutzt hat. Die Flammhöhe ergiebt dann direct den calorimetrischen Werth.

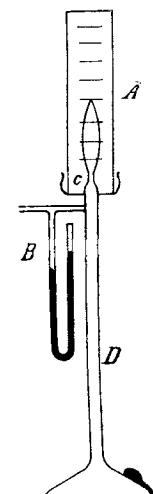


Fig. 3.

Da die Ausströmungsgeschwindigkeit eines Gases vom specifischen Gewicht abhängig ist, so werden sehr leichte Gase etwas zu hohe, schwere etwas zu niedrige Werthe ergeben, auch wird der wechselnde Atmosphärendruck von Einfluss auf die Flammhöhe sein. Nichtsdestoweniger ist man im Stande, mit dem Instrument Messungen zu machen, welche für die Controle eines Betriebes sehr werthvoll sind, weil sie in wenigen Secunden ausgeführt werden können.

Wirthschaftlich-gewerblicher Theil.

Die zur Erzeugung elektrischen Stromes dienende Dampfkraft in Preussen 1900.¹⁾

Am 1. März 1900 waren 652 Elektricitätswerke im Deutschen Reiche vorhanden, von denen 382 Werke Dampf, 74 Wasser, 29 Gas, 1 Druckluft, 144 Wasser und Dampf, 5 Wasser und Gas, 2 Dampf und Gas, 4 Wasser und Benzin, die übrigen sonstige Betriebskräfte verwendeten. Wenn diese Statistik auch keineswegs als erschöpfend angesehen werden kann, so liefert sie doch einen werthvollen Aufschluss über die zur Herstellung von Elektricität in Deutschland verwendete Betriebskraft. Wir sehen, dass zum genannten Zeitpunkte bei weitem der grösste Theil des in den beschriebenen Werken erzeugten elektrischen Stromes durch Dampfkraft gewonnen wurde. Die Werke letzterer Art beliefen sich auf 58,6 Proc. der Gesammtzahl, während nur 11,3 Proc. Wasserkraft, 4,4 Proc. Gas, ausserdem 22,1 Proc. Wasser- und Dampfkraft benutzt, sonstige Krafterzeugungsmittel aber nur in unbedeutendem Maasse vertreten waren. Von den feststehenden und beweglichen Dampf-

maschinen in den privaten und staatlichen Unternehmungen Preussens (mit Ausnahme derjenigen in der Verwaltung des Landheeres und der Kriegsflotte sowie der Locomotiven) dienten zur Erzeugung elektrischen Stromes.

zu Anfang des Jahres	aus- schliesslich		gleichzeitig zu anderen Zwecken		zu- sammen	
	Dampf- ma- schinen	Pferde- stärken	Dampf- ma- schinen	Pferde- stärken	Dampf- ma- schinen	Pferde- stärken
1891	794	39 610	189	9 879	983	49 489
1892	998	55 396	262	13 691	1 260	69 087
1893	1 218	66 528	189	9 517	1 407	76 045
1894	1 459	84 598	320	16 866	1 779	101 464
1896	1 925	124 566	533	32 866	2 458	157 432
1897	2 186	149 096	651	42 839	2 837	191 935
1898	2 490	201 396	815	57 330	3 305	258 726
am 1. April						
1899	2 799	258 511	977	74 831	3 776	333 342
1900	3 169	318 979	1 100	84 335	4 269	403 314

Die Zahl sämmtlicher feststehenden und beweglichen Dampfmaschinen in Preussen belief sich

¹⁾ Elektrotechn. Zeitschr.